

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-326881

(43)Date of publication of application : 12.11.2002

(51)Int.Cl. C04B 38/08
B01D 39/20
F01N 3/02
// C04B 38/06

(21)Application number : 2001-131835

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 27.04.2001

(72)Inventor : SUWABE HIROHISA
TOKUTOME OSAMU
SOFUE MASAHISA

(54) MANUFACTURING METHOD OF POROUS CERAMIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a porous cordierite honeycomb structure capable of being shortened in firing time and improved in productivity, while preventing a crack and molten defect generated during burning of a combustible poring agent.

SOLUTION: The method of manufacturing the porous ceramic honey comb structure is characterized in that a ceramic raw material containing hollow ceramic micro sphere with mean grain diameter of $\leq 300 \mu\text{m}$ by $\leq 50 \text{ mass\%}$ is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the porosity ceramic honeycomb structure object characterized by using the ceramic raw material powder which contains a hollow ceramic minute ball with a mean particle diameter of 300 micrometers or less below 50 mass %.

[Claim 2] The manufacture approach of the porosity ceramic honeycomb structure object according to claim 1 characterized by the content of the hollow ceramic minute ball in ceramic raw material powder being below 40 mass % more than 2 mass %.

[Claim 3] The manufacture approach of the porosity ceramic honeycomb structure object according to claim 1 to 2 characterized by the porosity of a porosity ceramic honeycomb structure object being 40% or more.

[Claim 4] The manufacture approach of the porosity ceramic honeycomb structure object according to claim 1 to 3 characterized by the ceramic raw material powder containing a hollow ceramic minute ball being a cordierite-ized raw material.

[Claim 5] The manufacture approach of a porosity ceramic honeycomb structure object according to claim 1 to 4 that the principal components of a hollow ceramic minute ball are SiO₂ and aluminum 2O₃, and CaO is characterized by below 1.0 mass % and TiO₂ being below 2.5 mass % by Fe 2O₃ of a hollow ceramic minute ball below 1.5 mass %.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a porosity ceramic honeycomb structure object. It is related with the manufacture approach of the porosity ceramic honeycomb structure object used for the filter for carrying out uptake of the particle discharged by the Diesel engine especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to remove the particle discharged by the Diesel engine, the septum of a ceramic honeycomb structure object is made into a vesicular structure, and the filter for particle uptake of the structure of making the exhaust gas which contained the particle in the septum pass (diesel particulate filter) is used. The gross shape of this filter is shown in drawing 1. About the property of this filter, it is supposed that the collection efficiency of a particle, pressure loss (pressure loss), and three uptake time amount (time amount until it reaches a fixed pressure loss from uptake initiation) of a particle are important. Although uptake time amount will be made for a long time if a pressure loss will increase, uptake time amount will become short, if collection efficiency and a pressure loss have an opposite relation and it is

going to make collection efficiency high especially, and a pressure loss is made low, collection efficiency worsens. To the ceramic honeycomb structure object, the technique which controls and optimizes the porosity and pore distribution is examined from the former, and, generally, as for porosity, 40% or more of thing is used so that the property of these opposite filters may be satisfied. Moreover, although it is common in the ceramic quality of the material to use what uses cordierite as a principal component from the low-thermal expansion property, heat-resistant ceramic ingredients, such as silicon carbide and silicon nitride, are also used.

[0003] In case a ceramic honeycomb structure object with the above big porosity is manufactured conventionally, in a ceramic raw material, an ostomy agent etc. is added, it kneads, and drying and calcinating is common after extrusion molding. Combustible material is used for an ostomy agent, it burns and disappears in the temperature up process before reaching burning temperature, and the trace of an ostomy agent remains in the ceramics as pore. As the example, by JP,63-27303,B, the manufacturing method of the cordierite honeycomb structure object which used starch powder is indicated, and the ostomy effectiveness of starch powder is shown. Moreover, by JP,60-31800,B, the manufacturing method of the porous-ceramics honeycomb structure object which has the high dimensional accuracy which used graphite powder, i.e., graphite powder, is indicated, and the ostomy effectiveness of graphite powder is shown in it. Furthermore, as an ostomy agent, among an atmospheric-air ambient atmosphere, the manufacturing method of the porosity ceramic honeycomb structure object which uses the extremely flammable carbon powder whose weight percentage reduction is 50% or more in 650 degrees C and heat treatment of 1-hour maintenance is indicated, and the thing of the ostomy effectiveness acquired is indicated by firing time with short extremely flammable carbon powder in the patent No. 2562186 official report. Moreover, by JP,9-77573,A, the manufacture approach of the honeycomb structure object which uses the organic foam to which it foams below 100 degrees C to a ceramic raw material, or the combustible material which burns at temperature lower than burning temperature, adding it five to 50% of the weight is indicated, and the ostomy effectiveness of an organic blowing agent and combustible material is shown. Furthermore, by JP,5-330943,A, the manufacture approach of a suitable porosity ceramic product to add an insoluble cellulose in graphite and water and use it for them as a filter for diesels is indicated, and it is shown in graphite and water that perfect dielectric drying can be performed, without spoiling the ostomy effectiveness with the combination of an insoluble cellulose.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the combustible material of the conventional technique was used as an ostomy agent, and when combustible material was burned at temperature lower than burning temperature, pore was formed into a ceramic and porous ceramics were manufactured, there were the following problems. In heating from the outside of a honeycomb structure object, once the above-mentioned combustible material is hard to be heated and burns, it has the property to burn and generate heat rapidly (for the temperature which moreover burns with each combustible material to differ). For this reason, the big temperature gradient occurred and the problem that a crack occurred in the interior and the end face of a honeycomb structure object according to this temperature gradient, or the interior carried out an erosion was between the interior of a honeycomb structure object, and the outer wall section. Furthermore, discharge out of the ceramic system of the combustion gas which the crack generated combustion of the above-mentioned combustible material in the interior and the end face of a honeycomb structure object by the cubical expansion at the time of combustion gas occurring since it generated rapidly in the temperature field of a certain proper to each matter, or occurred was not performed smoothly, but might generate the crack in the interior and the end face of a honeycomb structure object. For example, in the case of the above-mentioned wheat flour, in the case of 250-350 degrees C and graphite, combustion occurs rapidly at 750-850 degrees C. Especially the phenomenon of this crack was difficult to acquire the honeycomb structure object which it appears notably with a honeycomb structure object with a big dimension with an outer diameter [of 140mm or more], and a die length of 150mm or more, and is the magnitude beyond this substantially, and has 40% or more of porosity. For this reason, although a programming rate is made late and he was trying to suppress internal rapid

generation of heat conventionally in order to prevent generating of a crack, and an internal erosion, when the programming rate was made late, firing time became long, and there was a trouble of extremely if the worst happens saying manufacture effectiveness.

[0005] In case it manufactures a porosity ceramic honeycomb structure object, the purpose of this invention cancels the technical problem mentioned above, and compaction of firing time is possible for it, and it tends to offer the manufacture approach of the porosity ceramic honeycomb structure object which can raise productivity.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, it found out that this invention person can prevent the crack and erosion which are generated in the temperature up process of baking by using a noncombustible hollow ceramic minute ball as a result of inquiring wholeheartedly, and porous ceramics with large porosity were obtained easily. That is, the manufacture approach of the porosity ceramic honeycomb structure object of this invention is characterized by using the ceramic raw material powder which contains a hollow ceramic minute ball with a mean particle diameter of 300 micrometers or less below 50 mass %. Here, below 40 mass % of the content of a hollow ceramic minute ball is more desirable more than 2 mass %. Moreover, it is characterized by the porosity of a porosity ceramic honeycomb structure object being 40% or more. Moreover, as for the manufacture approach of the porosity ceramic honeycomb structure object of this invention, it is good that the ceramics raw material powder containing the hollow ceramics is a cordierite-ized raw material, and it is desirable that the principal components of a hollow ceramic minute ball are SiO₂ and aluminum 2O₃, and below 1.5 mass % and CaO are [below 1.0 mass % and TiO₂] below 2.5 mass %s for Fe 2O₃ of a hollow ceramic minute ball.

[0007]

[Function] Next, it explains per [in this invention] operation effectiveness. Since the manufacture approach of the porosity ceramic honeycomb structure object of this invention uses the ceramic raw material powder which contains a hollow ceramic minute ball with a mean particle diameter of 300 micrometers or less below 50 mass %, in case it manufactures a porosity ceramic honeycomb structure object conventionally, it does not cause problems, such as a crack in the temperature up process at the time of baking generated when combustible material was used as an ostomy agent, and an erosion. That is, it is because do not burn in a temperature up process, and do not generate the problem of the crack or erosion accompanying combustion, but rapid temperature rising becomes possible, since a hollow ceramic minute ball is incombustibility, so compaction of firing time is attained. Furthermore, in order to remain in the ceramics as pore after the amount of centrum's calcinating since it is a hollow minute ball, it becomes easy to enlarge porosity without the crack at the time of rapid temperature rising or worries about an erosion. the time of setting the mean diameter of a hollow ceramic minute ball to 300 micrometers or less fabricating the honeycomb structure object of 430 micrometers of septum thickness currently generally used by the well-known extrusion method especially as a diesel particulate filter here, if a mean diameter exceeds 300 micrometers -- a mouthpiece -- it is because it becomes easy to generate the defect who get a hollow ceramic minute ball blocked, or is caught and by whom a septum is not formed in a slit. It is 150 micrometers or less preferably. Moreover, the addition of a hollow ceramic minute ball is made below into 50 mass % because the fluidity of a raw material will worsen since contact of hollow ceramic minute balls takes place and shaping of a honeycomb structure object will become difficult, if 50 mass % is exceeded. Moreover, it is because the so-called ostomy effectiveness shows up [that more than 2 mass % makes the more desirable content of a hollow ceramic minute ball below 40 mass % more than 2 mass %, and] greatly, and is because the defect in whom contact of hollow ceramic minute balls may come over, and a septum is not formed depending on the conditions of shaping in the case of extrusion molding may occur when 40 mass % is exceeded.

[0008] Moreover, it is because the effectiveness which used the hollow ceramic minute ball becomes greatest [that 40% or more especially makes the desirable range the porosity of a porosity ceramic honeycomb structure object in the manufacture approach of the porous ceramics of this invention] since the crack in the temperature up process at the time of baking

and the problem of an erosion will become easy to arise, if combustible material is used as an ostomy agent in the case of a porosity ceramic honeycomb structure object with which porosity exceeds 40%. That is, since it remains as pore after the amount of [which a hollow ceramic minute ball has] centrum's calcinating, porous ceramics of 40% or more of porosity are obtained, without generating the crack in a temperature up process, and the problem of an erosion. Moreover, in the manufacture approach of the porous ceramics of this invention, since in addition to the low-fever expansion property which cordierite has originally neither the crack in the temperature up process at the time of baking nor the problem of an erosion is generated and porosity can be enlarged, it is strong to a thermal shock to make it desirable for the ceramics raw material powder containing the hollow ceramics to be a cordierite-ized raw material, and it is because the honeycomb filter of low voltage loss is obtained. And having set the principal component of a suitable hollow ceramic minute ball to SiO₂ and aluminum 2O₃ In case the porosity ceramic honeycomb structure object which uses cordierite as a principal component is manufactured Since cordierite presentations are 242 to SiO₅₆ mass %, 2O₃₃₀ to aluminum₄₅ mass %, and 12 to MgO₁₆ mass %, if the principal components of a hollow ceramic minute ball are SiO₂ and aluminum 2O₃ It is because it becomes easy by adjustment of the addition of SiO(s)₂, such as a kaolin of other cordierite-ized raw material powder, talc, an alumina, an aluminum hydroxide, and a silica, and the source raw material of aluminum₂O₃ to acquire a cordierite presentation. Moreover, Fe 2O₃ of a hollow ceramic minute ball is for it making the principal component of a crystal phase a cordierite phase that CaO carried out to below 1.0 mass % below 1.5 mass %'s, and TiO₂ carried out to below 2.5 mass %, and lessening the glass phase of high expansion generated from an impurity. In addition, this minute ball may also contain the component mixed unescapable, Na₂O, K₂O, P₂O₅, PbO, etc. below 2 mass % as a whole.

[0009] A hollow ceramic minute ball which was explained above is the following, and can be made and obtained. After preparing cordierite-ized raw material powder, adding water to this and producing a cordierite slurry, with a spray drying machine, moisture is made to evaporate and spherical cordierite-ized granulation is obtained. At this time, the hollow object of the enclosed type with which the inside of granulation has a part for a centrum is acquired by controlling the service condition of the moisture content of a slurry, viscosity, and a ** spray drying machine. By calcinating this hollow object at the temperature of 1300 degrees C or more, the hollow ceramic minute ball which has a cordierite presentation is obtained. Or some fly ash generated from a thermal power station is enclosed type hollow objects, and since the thing of high intensity is obtained, it can also use this. A 420 times as many cross-section photograph as a hollow ceramic minute ball is shown for a 420 times as many enlargement as a hollow ceramic minute ball in drawing 2 at drawing 3 . In addition, since the line of the lower right in drawing shows 10 micrometers, the hollow ceramic minute diameter of sphere shown in drawing is set in general to 85-90 micrometers. Since it is spherical in general and the pore formed into the cordierite ceramics also serves as approximately spherical, the above hollow ceramic minute ball can reduce the stress concentration in pore, and becomes possible [also obtaining the diesel particulate filter excellent also in the mechanical strength].

[0010] As mentioned above, although this invention was mentioned as the example and the cordierite ceramics was explained, this invention is not limited to this and can be applied to various heat-resistant ceramic ingredients, such as a mullite, an alumina, silicon nitride, silicon carbide, nitriding aluminum, lithium aluminium silicate, aluminum titanate, and a zirconia.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the example of this invention is explained.

(Example) SiO₂ so that 42 to 56 mass % and aluminum 2O₃ may become 30 to 45 mass % and MgO may become 12 - 16 mass % Prepare the hollow ceramic minute ball which shows a property in Table 1, and other cordierite-ized raw material powder, and this cordierite-ized raw material 100 mass section is received. The ostomy agent of the combustible material which shows a property in Table 2 if needed was added at a rate shown in Table 3, the methyl cellulose 4 mass section and water were added and kneaded further, and it considered as the plastic matter in which extrusion molding is possible. In the hollow ceramic minute ball A, cordierite and hollow ceramic minute ball B-F uses SiO₂ and aluminum 2O₃ as a principal component.

[0012]

[Table 1]

		化学成分(質量%)								LOI* (質量%)	平均粒径 (μ m)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O		
中空セラミックス 微小球	A	49.5	34.6	13.3	0.66	0.1	0.62	0.09	0.08	0.1	75.3
	B	59.5	38.2	0.13	0.4	0.2	1.09	0.09	0.08	0.3	51.2
	C	59.5	38.3	0.12	0.42	0.18	0.98	0.09	0.08	0.3	72.3
	D	59.6	38.2	0.13	0.38	0.15	1.03	0.09	0.08	0.3	175.6
	E	59.6	38.2	0.13	0.38	0.15	1.03	0.09	0.08	0.3	321
	F	58.9	37.7	0.11	0.4	1.3	1.05	0.09	0.08	0.3	51.2
カオリン		45.5	38.6	—	0.4	0.2	1	0.03	0.09	13.9	2
仮焼カオリン		53	45.1	—	0.4	—	0.9	0.1	0.12	0.1	2.7
タルク		60	1	32	1.1	0.2	—	—	—	5.6	12.3
アルミナ		0.08	99.8	—	0.01	—	—	0.04	—	0.1	4.2
水酸化アルミ		—	65.1	—	0.01	—	—	—	—	34.5	1.6
シリカ		99.6	0.1	—	—	—	—	—	—	0.2	9.5

*:LOI Loss on Ignition 強熱減量

[0013]

[Table 2]

	LOI* (質量%)	平均粒径 (μ m)
小麦粉	99.8	20
グラファイト	99.8	22
有機発泡剤	99.9	16

*:LOI Loss on Ignition 強熱減量

[0014]

[Table 3]

試験 NO		ユーゼライト化原料配合比(質量%)												可燃性遮孔剤(質量部)		
		中空セラミック微小球						カオリン	仮焼 カオリン	タルク	アルミナ	水酸化 アルミ	シリカ	小麦粉	グラファイト	有機 発泡剤
		A	B	C	D	E	F									
1	比較例	0	—	—	—	—	—	19	11	41	15.5	7.5	6	—	—	—
2	本発明例	5	—	—	—	—	—	18.1	10.5	39	14.7	7.1	5.6	—	—	—
3		10	—	—	—	—	—	17	9.9	36.9	14	6.8	5.4	—	—	—
4		15	—	—	—	—	—	16.1	9.4	34.9	13.2	6.4	5	—	—	—
5		20	—	—	—	—	—	15.2	8.8	32.8	12.4	6	4.8	—	—	—
6		35	—	—	—	—	—	12.3	7.2	28.7	10.1	4.8	3.9	—	—	—
7		48	—	—	—	—	—	9.9	5.7	21.3	8.1	3.9	3.1	—	—	—
8	比較例	55	—	—	—	—	—	8.5	5	18.5	6.9	3.4	2.7	—	—	—
9	本発明例	—	5	—	—	—	—	19.1	11	41	14.1	6.8	3	—	—	—
10		—	10	—	—	—	—	19.1	11	41	12.7	6.1	0.1	—	—	—
11		—	15	—	—	—	—	19.1	5.5	41	13.1	6.3	—	—	—	—
12		—	20	—	—	—	—	19	—	41	13.5	6.5	—	—	—	—
13		—	25	—	—	—	—	12.6	—	41.6	14.1	6.7	—	—	—	—
14		—	—	10	—	—	—	19.1	11	41	12.7	6.1	0.1	—	—	—
15	本発明例	—	—	20	—	—	—	19	—	41	13.5	6.5	—	—	—	—
16		—	—	—	10	—	—	19.1	11	41	12.7	6.1	0.1	—	—	—
17	比較例	—	—	—	—	10	—	19.1	11	41	12.7	6.1	0.1	—	—	—
18	本発明例	—	—	—	—	—	10	19.1	11	41	12.7	6.1	0.1	—	—	—
19	比較例	0	—	—	—	—	—	19	11	41	15.5	7.5	6	5	—	—
20		0	—	—	—	—	—	19	11	41	15.5	7.5	6	10	—	—
21		0	—	—	—	—	—	19	11	41	15.5	7.5	6	—	15	—
22		0	—	—	—	—	—	19	11	41	15.5	7.5	6	—	—	2.5
23		0	—	—	—	—	—	19	11	41	15.5	7.5	6	—	—	5
24	本発明例	—	10	—	—	—	—	19.1	11	41	12.7	6.1	0.1	5	—	—
25		—	10	—	—	—	—	19.1	11	41	12.7	6.1	0.1	—	—	2.5

[0015] Subsequently, the cylindrical shape honeycomb structure object with a diameter [of 267mm] and a die length of 304mm which has 430 micrometers of septum thickness and 16 cel numbers per 1 square centimeter for the plastic matter of each batch by the well-known extrusion method was fabricated. Although (O) and a cel defect generated the batch which was able to fabricate satisfactory at this time, the result of (O) and a cel defect having generated continuously the batch that incidence rate of whose was less than 5%, and shaping of a

honeycomb structure object having made the difficult batch (x), and having evaluated the moldability is shown in Table 4. Subsequently, the honeycomb structure object by each batch was calcinated on the baking conditions shown in drawing 4 after desiccation, and observed evaluation of porosity and the coefficient of thermal expansion for 40-800 degrees C, and generating of a crack and erosion generating of a honeycomb structure core as a property of a baking object as a material property. Measurement of porosity was performed using the mercury porosimeter. These results are shown in Table 4.

[0016]

[Table 4]

試験 NO	成形性	材料特性		焼成条件a		焼成条件b		焼成条件c	
		気孔率 (%)	GTE ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	クラック発生 状況	潰損発生 状況	クラック発生 状況	潰損発生 状況	クラック発生 状況	潰損発生 状況
1	◎	35.6	4.6	良好	良好	良好	良好	良好	良好
2	◎	40.6	5.2	良好	良好	良好	良好	良好	良好
3	◎	45.4	5.5	良好	良好	良好	良好	良好	良好
4	◎	52.6	5.8	良好	良好	良好	良好	良好	良好
5	◎	57.6	6.5	良好	良好	良好	良好	良好	良好
6	◎	62.1	6.3	良好	良好	良好	良好	良好	良好
7	○	67.6	6.8	良好	良好	良好	良好	良好	良好
8	×			(ハニカム構造体成形困難のため評価実施せず)					
9	◎	41.2	4.8	良好	良好	良好	良好	良好	良好
10	◎	46.5	5.2	良好	良好	良好	良好	良好	良好
11	◎	54.3	5.3	良好	良好	良好	良好	良好	良好
12	◎	56.8	6.2	良好	良好	良好	良好	良好	良好
13	◎	68.5	8.2	良好	良好	良好	良好	良好	良好
14	◎	49	5.3	良好	良好	良好	良好	良好	良好
15	◎	58.6	6.4	良好	良好	良好	良好	良好	良好
16	◎	48.6	5.2	良好	良好	良好	良好	良好	良好
17	×			(ハニカム構造体成形困難のため評価実施せず)					
18	◎	48.6	11.3	良好	良好	良好	良好	良好	良好
19	◎	38.2	4.8	クラック発生	良好	良好	良好	良好	良好
20	◎	43.2	5.2	クラック発生	良好	クラック発生	良好	クラック発生	良好
21	◎	44.2	6.8	クラック発生	潰損発生	クラック発生	潰損発生	クラック発生	潰損発生
22	◎	39.6	5.1	クラック発生	良好	良好	良好	良好	良好
23	◎	45.2	5.3	クラック発生	良好	クラック発生	良好	クラック発生	良好
24	◎	49.3	6.2	クラック発生	良好	良好	良好	良好	良好
25	◎	51.2	8.5	クラック発生	良好	良好	良好	良好	良好

[0017] Since trial No.1 is an example of a comparison and it is the cordierite ceramics used for catalyst support, porosity is 35.6%. Trial No.2-7 are the example of this invention, and since 5-48 mass % addition of the hollow ceramic minute ball A of a cordierite presentation is done to trial No.1, the presentation of a baking object becomes 2:42 to cordierite presentation SiO56 mass %, 2O3:30 to aluminum45 mass %, and MgO:12 - 16 mass %. Moreover, it is (O) - (O) with all good [a moldability], and porosity is large by increasing the addition of a hollow ceramic minute ball. For this reason, with the baking object of trial No.2-7, since the ostomy agent of combustible

material is not added in spite of obtaining 40% or more of high porosity, and a $5 - 7 \times 10^{-7}$ /degree C low-temperature expansion coefficient, on any conditions of baking condition a-c, there are also no crack and erosion by baking and that by which quality was stabilized is obtained. Since trial No.8 were the example of a comparison of this invention on the other hand, it received trial No.1 and 55 mass % addition of the hollow ceramic minute ball A of a cordierite presentation was done, moldability evaluation was (x) and shaping of a honeycomb structure object was difficult for it. For this reason, it could not calcinate and evaluation of a material property and a baking object property was not able to be carried out.

[0018] Trial No.9-13 are the example of this invention, and use the hollow ceramic minute ball B which uses SiO₂ and aluminum 2O₃ as a principal component. The addition of other cordierite-ized raw materials was adjusted, and it adjusted so that 2:42 to SiO₅₆ mass [of a cordierite presentation] %, 2O₃:30 to aluminum45 mass %, and MgO:12 - 16 mass % might be obtained. Moreover, like trial No.2-8, a moldability is all good (O) and porosity is large by increasing the addition of a hollow ceramic minute ball. For this reason, with the baking object of trial No.9-13, since the ostomy agent of combustible material is not added in spite of obtaining 40% or more of high porosity, and a $4 - 9 \times 10^{-7}$ /degree C low-temperature expansion coefficient, on any conditions of baking condition a-c, there are also no crack and erosion by baking and that by which quality was stabilized is obtained. Trial No.14-16 are the example of this invention, it is what used the hollow ceramic minute balls C and D which use SiO₂ and aluminum 2O₃ as a principal component like trial No.9-13, and a moldability is all good (O) and porosity is large by increasing the addition of the minute ball from which mean particle diameter differs with the hollow ceramics. For this reason, with the baking object of trial No.14-16, since the ostomy agent of combustible material is not added in spite of obtaining 40% or more of high porosity, and a $5 - 7 \times 10^{-7}$ /degree C low-temperature expansion coefficient, on any conditions of baking condition a-c, there is also no crack by baking and that by which quality was stabilized is obtained.

[0019] Although trial No.17 are the example of a comparison of this invention and the principal component was using the hollow ceramic minute ball of SiO₂ and aluminum 2O₃, since the hollow ceramic minute [mean particle diameter] ball E with a large particle size which is 321 micrometers was used, the minute ball was got blocked in the metal mold slit at the time of extrusion molding, it was difficult to acquire a honeycomb structure object without a cel defect, and evaluation was not able to be carried out. On the other hand, in trial No.18, the hollow ceramic minute ball F which uses SiO₂ and aluminum 2O₃ as a principal component like trial No.9-16 was used, and the moldability was good (O). Although the hollow ceramic minute ball F has a coefficient of thermal expansion a little as higher as 11.3×10^{-7} /degree C since the amount of CaO(s) became high [the CaO concentration of the cordierite baking object acquired from making it high 1.3 mass % content] compared with minute ball A-E Since the ostomy agent of combustible material is not added, on any conditions of baking condition a-c, there are also no crack and erosion by baking and that by which quality was stabilized is obtained. Trial No.19-23 are an example of a comparison, and are the example which used the ostomy agent of combustible material. As for each of these, the moldability was good. trial No. -- when the wheat flour of 19 and 20 was used as an ostomy agent, since wheat flour was 10 mass % added, in trial No.20, the crack occurred on the baking object also on condition that any of the baking conditions a, b, and c. On the other hand, on the baking conditions b and c, since the addition of wheat flour is 5 mass % in trial No.19, although crack initiation is carried out on the baking conditions a, although it has stopped occurring, in order for porosity to use it as a diesel particulate filter at 38.2%, it is insufficient [a crack] of porosity. Moreover, when the graphite of trial No.21 was used, while the crack occurred on the baking object also on condition that any of the baking conditions a, b, and c, the poor erosion occurred. trial No. -- when the organic blowing agent of 22 and 23 was used as an ostomy agent, since the organic blowing agent was 5 mass % added, in trial No.23, the crack occurred on the baking object also on condition that any of the baking conditions a, b, and c. On the other hand, on the baking conditions b and c, since the addition of an organic blowing agent is 2.5 mass % in trial No.22, although crack initiation is carried out on the baking conditions a, although it has stopped occurring, in order for porosity to use it as a diesel particulate filter at 39.6%, it is insufficient [a crack] of porosity. trial No. -- 24

and 25 are the examples of this invention and are the example which carried out combination use of equipment of the ostomy agent of combustible material to the hollow ceramic minute ball. In trial No.24, the hollow ceramic minute ball B, the other cordierite-sized raw materials, and wheat flour 5 mass % which use SiO₂ and aluminum 2O₃ as a principal component are used. Since the hollow ceramic minute ball was used compared with trial No.19 which used wheat flour independently, 49.3% of high porosity is obtained and the property which can be used as a diesel particulate filter came to be acquired. Moreover, in trial No.25, the hollow ceramic minute ball B, the other cordierite-sized raw materials, and organic blowing agent 2.5 mass % which use SiO₂ and aluminum 2O₃ as a principal component are used. Since the hollow ceramic minute ball was used compared with trial No.22 which used the organic blowing agent independently, 51.2% of high porosity is obtained and the property which can be used as a diesel particulate filter came to be acquired. the above -- trial No. -- as 24 and 25 showed, the combustible material ostomy agent in the range and the concomitant use of a hollow ceramic minute ball which do not affect the crack initiation in a baking process are also possible.

[0020]

[Effect of the Invention] Since the hollow ceramic minute ball is used for raw material powder in case a porosity cordierite honeycomb structure object with large porosity is acquired according to this invention so that clearly from the above explanation, there are also no crack and erosion generating by the combustible material ostomy agent in a temperature up process, and a porosity ceramic honeycomb structure object suitable as a diesel particulate filter can be acquired.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) And (b) is the front view and side elevation showing an example of the filter which used the honeycomb structure object, respectively.

[Drawing 2] It is the microphotography of the hollow ceramic minute ball concerning this invention.

[Drawing 3] It is the cross-section microphotography of the hollow ceramic minute ball concerning this invention.

[Drawing 4] It is drawing showing the baking conditions used by *****.

[Description of Notations]

1 Ceramic Honeycomb Structure Object 2 Septum 3 Through Tube, 4 Ceramic Honeycomb Filter, 5 It Stops and is **.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

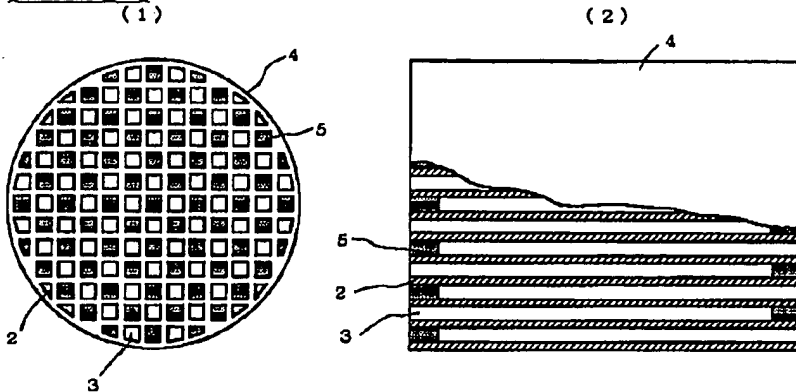
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

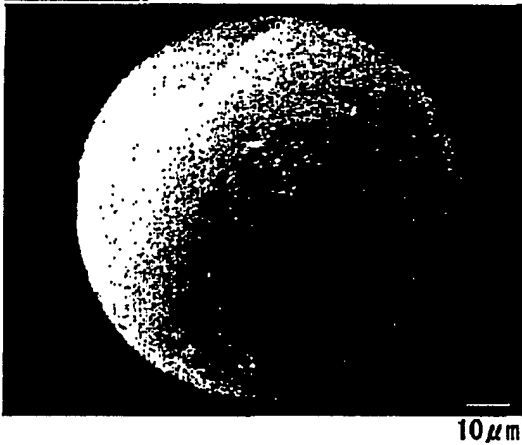
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

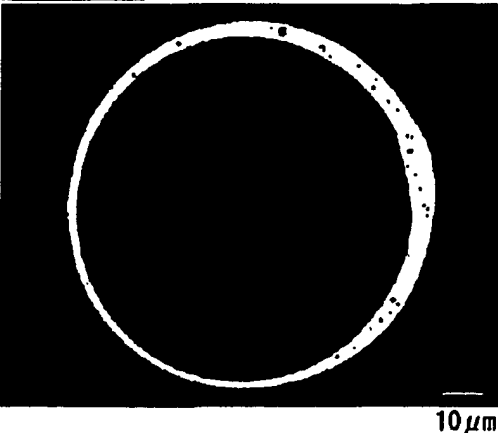
[Drawing 1]



[Drawing 2]

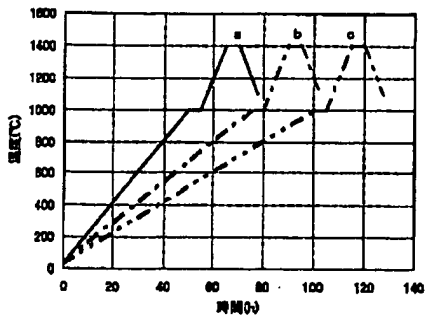


[Drawing 3]



[Drawing 4]

	a	b	c
温度 ~1000℃	20℃/h	15℃/h	10℃/h
1000~1400℃	40℃/h	40℃/h	40℃/h



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-326881
(P2002-326881A)

(43) 公開日 平成14年11月12日 (2002. 11. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 4 B 38/08		C 0 4 B 38/08	D 3 G 0 9 0
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4 D 0 1 9
F 0 1 N 3/02	3 0 1	F 0 1 N 3/02	3 0 1 B 4 G 0 1 9
// C 0 4 B 38/06		C 0 4 B 38/06	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-131835 (P2001-131835)

(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 諏訪部 博久

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社先端エレクトロニクス研究所内

(72) 発明者 徳留 修

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社先端エレクトロニクス研究所内

(72) 発明者 祖父江 昌久

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社先端エレクトロニクス研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質セラミックスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 気孔率の大きな多孔質コーージェライトハニカム構造体であっても、可燃性造孔剤が燃焼するときに発生するクラックや溶損の問題を防止して、焼成時間の短縮が可能で生産性を向上させることのできる多孔質コーージェライトハニカム構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 多孔質セラミックハニカム構造体の製造方法の製造方法において、平均粒径300 μ m以下の中空セラミックス微小球を50質量%以下含有するセラミックス原料粉末を使用することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径300 μ m以下の中空セラミックス微小球を50質量%以下含有するセラミックス原料粉末を使用することを特徴とする多孔質セラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項2】 セラミックス原料粉末中の中空セラミックス微小球の含有量が2質量%以上40質量%以下であることを特徴とする請求項1記載の多孔質セラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項3】 多孔質セラミックハニカム構造体の気孔率が40%以上であることを特徴とする請求項1乃至2記載の多孔質セラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項4】 中空セラミックス微小球を含有するセラミックス原料粉末がコーゼライト化原料であることを特徴とする請求項1乃至3記載の多孔質セラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項5】 中空セラミックス微小球の主成分がSiO₂、Al₂O₃であり、且つ中空セラミックス微小球のFe₂O₃が1.5質量%以下、CaOが1.0質量%以下、TiO₂が2.5質量%以下であることを特徴とする請求項1乃至4記載の多孔質セラミックハニカム構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質セラミックハニカム構造体の製造方法に関するものである。なかでも、ディーゼル機関から排出される微粒子を捕集するためのフィルタに使用される多孔質セラミックハニカム構造体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ディーゼル機関から排出される微粒子を除去するため、セラミックハニカム構造体の隔壁を多孔質構造とし、その隔壁に微粒子を含んだ排気ガスを通過せしめる構造の微粒子捕集用フィルタ（ディーゼルパーティキュレートフィルタ）が使用されている。図1に、このフィルタの概略形状を示す。このフィルタの特性に関しては、微粒子の捕集効率、圧力損失（圧損）、微粒子の捕集時間（捕集開始から一定圧損に達するまでの時間）の3つが重要とされている。中でも、捕集効率と圧損は相反する関係にあり、捕集効率を高くしようとすると、圧損が増大し、捕集時間が短くなり、また圧損を低くすると、捕集時間は長くできるが、捕集効率が悪くなる。これらの相反するフィルタの特性を満足するように、セラミックハニカム構造体に対しては、その気孔率、気孔分布を制御し、最適化する技術が従来から検討されており、一般に気孔率は40%以上のものが使用されている。また、セラミック材質には、その低熱膨張特性からコーゼライトを主成分とするものを使用するのが一般的であるが、その他に、炭化珪素、窒化珪素等の耐熱性セラミック材料も使用されている。

【0003】従来、上記のような気孔率の大きなセラミックハニカム構造体を製造する際には、セラミックス原料に造孔剤等を加えて、混練し、押出成形後、乾燥、焼成するのが一般的である。造孔剤には可燃性物質が使用され、焼成温度に達する前の昇温過程で燃焼して消失し、造孔剤の形跡が気孔としてセラミックス中に残留する。その一例として、特公昭63-27303号公報では、澱粉粉を使用したコーゼライトハニカム構造体の製造法が開示され、澱粉粉の造孔効果が示されている。また特公昭60-31800号公報では、黒鉛粉末すなわちグラファイト粉末を使用した高寸法精度を有する多孔質セラミックスハニカム構造体の製造法が開示され、その中でグラファイト粉末の造孔効果を示している。更には特許第2562186号公報では、造孔剤として、大気雰囲気中650℃、1時間保持の熱処理において、重量減少率が50%以上である易燃焼性のカーボン粉を使用する多孔質セラミックハニカム構造体の製造法が開示され、易燃焼性カーボン粉が短い焼成時間で造孔効果の得られることを開示している。また、特開平9-77573号公報では、セラミック原料に対して100℃以下で発泡する有機発泡材、又は焼成温度よりも低い温度で燃焼する可燃性物質を5～50重量%加えて使用するハニカム構造体の製造方法が開示され、有機発泡剤及び可燃性物質の造孔効果が示されている。更に特開平5-330943号公報では、グラファイト、水に不溶なセルロースを添加してディーゼル用フィルタとして使用するのに好適な多孔質セラミック製品の製造方法が開示され、グラファイトと水に不溶なセルロースの組合せにより造孔効果を損なわずに、完全な誘電乾燥を行えることが示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術の可燃性物質を造孔剤として使用し、焼成温度より低い温度で可燃性物質を燃焼させてセラミック中に細孔を形成して多孔質セラミックスを製造する場合、以下のような問題があった。上記可燃性物質は、ハニカム構造体の外部からの加熱では加熱されにくく、また一旦燃焼すると急激に燃焼、発熱（しかもそれぞれの可燃性物質によって燃焼する温度が異なる）するという性質がある。このため、ハニカム構造体の内部と外壁部との間に大きな温度差が発生し、この温度差によりハニカム構造体の内部及び端面にクラックが発生したり、内部が溶損するという問題があった。さらには上記可燃性物質の燃焼は、それぞれの物質に対してある固有の温度領域で急激に発生することから、燃焼ガスが発生する際の体積膨張によりハニカム構造体の内部及び端面にクラックが発生したり、或いは発生した燃焼ガスのセラミック系外への排出がスムーズに行われず、ハニカム構造体の内部及び端面にクラックの発生することもある。例えば、前述の小麦粉の場合250～350℃、グラファイトの場合

750～850℃で急激に燃焼が発生する。特に、このクラックの現象は、外径140mm以上、長さ150mm以上の寸法の大きなハニカム構造体では顕著に現れ、実質的にこれ以上の大きさで、且つ40%以上の気孔率を有するハニカム構造体を得るのは困難であった。このため従来は、クラックの発生、及び内部の溶損を防ぐため、昇温速度を遅くし、内部の急激な発熱を抑えるようにしていたが、昇温速度を遅くすると焼成時間が長くなり、製造効率を極端に悪くするという問題点があった。

【0005】本発明の目的は、多孔質セラミックハニカム構造体を製造する際に、上述した課題を解消して、焼成時間の短縮が可能で生産性を向上させることのできる多孔質セラミックハニカム構造体の製造方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明者は鋭意検討を行った結果、不燃性の中空セラミックス微小球を使用することにより、焼成の昇温過程で発生するクラックや溶損を防止でき、かつ気孔率の大きい多孔質セラミックスが容易に得られることを見出した。すなわち、本発明の多孔質セラミックハニカム構造体の製造方法は、平均粒径300μm以下の中空セラミックス微小球を50質量%以下含有するセラミックス原料粉末を使用することを特徴とするものである。ここで、中空セラミックス微小球の含有量は2質量%以上40質量%以下がより好ましい。また、多孔質セラミックハニカム構造体の気孔率が40%以上であることを特徴とするものである。また、本発明の多孔質セラミックハニカム構造体の製造方法は、中空セラミックスを含有するセラミックス原料粉末がコーージェライト化原料であることが良く、中空セラミックス微小球の主成分がSiO₂、Al₂O₃であり、且つ中空セラミックス微小球のFe₂O₃が1.5質量%以下、CaOが1.0質量%以下、TiO₂が2.5質量%以下であることが好ましい。

【0007】

【作用】次に、本発明における作用効果につき説明する。本発明の多孔質セラミックハニカム構造体の製造方法は、平均粒径300μm以下の中空セラミックス微小球を50質量%以下含有するセラミックス原料粉末を使用することから、従来多孔質セラミックハニカム構造体を製造する際に、造孔剤として可燃性物質を使用した場合に発生していた焼成時の昇温過程でのクラックや溶損等の問題を起こすことがない。すなわち中空セラミックス微小球は、不燃性であることから、昇温過程で燃焼することがなく、燃焼に伴う、クラックや溶損の問題は発生せず、急昇温が可能になるため、焼成時間の短縮が可能になるからである。更には、中空微小球であることから、中空部分が焼成後に気孔としてセラミックス中に残留するため、急昇温時のクラックや溶損の心配無しに気

孔率を大きくすることが容易となるのである。ここで、中空セラミックス微小球の平均粒径を300μm以下としているのは、平均粒径が300μmを越えると、特にディーゼルバディキュレートフィルターとして、一般的に使用されている隔壁厚430μmのハニカム構造体を公知の押出成形法により成形する際に、口金スリット内に中空セラミックス微小球が詰まったり、ひっかかったりして、隔壁が形成されない不良が発生し易くなるからである。好ましくは150μm以下である。また、中空セラミックス微小球の添加量を50質量%以下とするのは、50質量%を越えると中空セラミックス微小球同士の接触が起こることから、原料の流動性が悪くなり、ハニカム構造体の成形が困難になるからである。また、中空セラミックス微小球のより好ましい含有量を2質量%以上40質量%以下としているのは、2質量%以上であると、いわゆる造孔効果が大きく現れるからであり、40質量%を越えると、中空セラミックス微小球同士の接触が起こる場合もあり、成形の条件によっては、押出成形の際、隔壁が形成されない不良が発生することもあるからである。

【0008】また、本発明の多孔質セラミックスの製造方法において多孔質セラミックハニカム構造体の気孔率を40%以上が好ましい範囲としているのは、特に気孔率が40%を越えるような多孔質セラミックハニカム構造体の場合に、造孔剤として可燃性物質を使用すると、焼成時の昇温過程でのクラックや溶損の問題が起こりやすくなることから、中空セラミックス微小球を使用した効果が絶大となるからである。即ち、中空セラミックス微小球が有する中空部分が焼成後に気孔として残留することから、昇温過程でのクラックや溶損の問題を発生させずに、気孔率40%以上の多孔質セラミックスが得られる。また、本発明の多孔質セラミックスの製造方法において、中空セラミックスを含有するセラミックス原料粉末がコーージェライト化原料であることを好ましいとしているのは、元来コーージェライトが有する低熱膨張特性に加えて、焼成時の昇温過程でのクラックや溶損の問題を発生させず、気孔率を大きくできることから、熱衝撃に強く、低圧損のハニカムフィルターが得られるからである。そして、好適な中空セラミックス微小球の主成分をSiO₂、Al₂O₃としたのは、コーージェライトを主成分とする多孔質セラミックハニカム構造体を製造する際に、コーージェライト組成がSiO₂42～56質量%、Al₂O₃30～45質量%、MgO12～16質量%であることから、中空セラミックス微小球の主成分がSiO₂、Al₂O₃であれば、その他のコーージェライト化原料粉末のカオリン、タルク、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ等のSiO₂、Al₂O₃源原料の添加量の調整により、コーージェライト組成を得ることが容易となるからである。また、中空セラミックス微小球のFe₂O₃が1.5質量%以下、CaOが1.0質

量%以下、 TiO_2 が2.5質量%以下としたのは、結晶相の主成分をコーゼライト相とし、不純物から生成する高膨張のガラス相を少なくするためである。そのほか該微小球は不可避的に混入する成分、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 、 PbO 等を全体として2質量%以下含んでも良い。

【0009】上記に説明したような中空セラミックス微小球は、例えば以下のようにして得ることが出来る。コーゼライト化原料粉末を調合し、これに水を加えてコーゼライトスラリーを作製した後、スプレー乾燥機により、水分を蒸発せしめ、球状のコーゼライト化顆粒を得る。このとき、スラリーの水分量、粘度、やスプレー乾燥機の運転条件を制御することによって、顆粒内が中空部分を有する閉鎖型の中空体が得られる。この中空体を1300℃以上の温度で焼成することにより、コーゼライト組成を有する中空セラミックス微小球が得られる。或いは、火力発電所から発生するフライアッシュの一部は、閉鎖型中空体で、高強度のものが得られることから、これを使用することも可能である。図2に中空セラミックス微小球の420倍の拡大写真を、図3には中空セラミックス微小球の420倍の断面写真を示す。尚、図中の右下の線は10μmを示すことから、図に示す中空セラミックス微小球の直径は概ね85~90μmとなる。以上の中空セラミックス微小球は概ね球状であることから、コーゼライトセラミックス中に形成され*

* なる気孔も略球状となるため、気孔での応力集中を低減でき、機械的強度にも優れたディーゼルバティキュレートフィルタを得ることも可能となる。

【0010】以上のように、本発明をコーゼライトセラミックスを例にあげて説明したが、本発明はこれに限定されるものでなく、ムライト、アルミナ、窒化珪素、炭化珪素、窒化アルミ、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム、ジルコニア、等の種々の耐熱性セラミック材料に適用できる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を説明する。

(実施例) SiO_2 が42~56質量%、 Al_2O_3 が30~45質量%、 MgO が12~16質量%となるように、表1に特性を示す中空セラミックス微小球及びその他のコーゼライト化原料粉末を調合し、このコーゼライト化原料100質量部に対して、必要に応じて表2に特性を示す可燃性物質の造孔剤を、表3に示す割合で添加し、さらにメチルセルロース4質量部及び水を加えて、混練し、押出成形可能な坯土とした。中空セラミックス微小球Aはコーゼライト、中空セラミックス微小球B~Fは、 SiO_2 、 Al_2O_3 を主成分とするものである。

【0012】

【表1】

		化学成分(質量%)								LOI* (質量%)	平均粒径 (μm)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O		
中空セラミックス 微小球	A	49.5	34.6	13.3	0.66	0.1	0.62	0.09	0.08	0.1	75.3
	B	59.5	38.2	0.13	0.4	0.2	1.09	0.09	0.08	0.3	51.2
	C	59.5	38.3	0.12	0.42	0.18	0.98	0.09	0.08	0.3	72.3
	D	59.6	38.2	0.13	0.38	0.15	1.03	0.09	0.08	0.3	175.6
	E	59.6	38.2	0.13	0.38	0.15	1.03	0.09	0.08	0.3	321
	F	58.9	37.7	0.11	0.4	1.3	1.05	0.09	0.08	0.3	51.2
カオリン		45.5	38.6	—	0.4	0.2	1	0.03	0.09	13.9	2
仮焼カオリン		53	45.1	—	0.4	—	0.9	0.1	0.12	0.1	2.7
タルク		60	1	32	1.1	0.2	—	—	—	5.6	12.3
アルミナ		0.06	99.8	—	0.01	—	—	0.04	—	0.1	4.2
水酸化アルミ		—	65.1	—	0.01	—	—	—	—	34.5	1.8
シリカ		99.6	0.1	—	—	—	—	—	—	0.2	9.5

*:LOI, Loss on Ignition 強熱減量

【0013】

【表2】

	LOI* (質量%)	平均粒径 (μm)
小麦粉	99.8	20
グラファイト	99.8	22
有機発泡剤	99.9	15

*:LOI, Loss on Ignition 強熱減量

【0014】

【表3】

試験 NO		コーシエライト化原料配合比(質量%)										可溶性造孔剤(質量部)				
		中空セラミック微小球						材リン	仮焼 材リン	タルク	アルミナ	水酸化 アルミ	シリカ	小麦粉	クラファイト	有機 発泡剤
		A	B	C	D	E	F									
1	比較例	0	—	—	—	—	—	19	11	41	15.5	7.5	6	—	—	—
2	本発明例	5	—	—	—	—	—	18.1	10.5	39	14.7	7.1	5.6	—	—	—
3		10	—	—	—	—	—	17	9.9	38.9	14	6.8	5.4	—	—	—
4		15	—	—	—	—	—	16.1	9.4	34.9	13.2	6.4	5	—	—	—
5		20	—	—	—	—	—	15.2	8.8	32.8	12.4	6	4.8	—	—	—
6		35	—	—	—	—	—	12.3	7.2	26.7	10.1	4.8	3.9	—	—	—
7		48	—	—	—	—	—	9.9	5.7	21.3	8.1	3.9	3.1	—	—	—
8		65	—	—	—	—	—	8.5	5	18.5	6.9	3.4	2.7	—	—	—
9	本発明例	—	5	—	—	—	—	19.1	11	41	14.1	6.8	3	—	—	—
10		—	10	—	—	—	—	19.1	11	41	12.7	6.1	0.1	—	—	—
11		—	15	—	—	—	—	19.1	5.5	41	13.1	6.3	—	—	—	—
12		—	20	—	—	—	—	19	—	41	13.5	6.5	—	—	—	—
13		—	25	—	—	—	—	12.6	—	41.6	14.1	6.7	—	—	—	—
14		—	—	10	—	—	—	19.1	11	41	12.7	6.1	0.1	—	—	—
15		—	—	20	—	—	—	19	—	41	13.5	6.5	—	—	—	—
16		—	—	—	10	—	—	19.1	11	41	12.7	6.1	0.1	—	—	—
17	比較例	—	—	—	—	10	—	19.1	11	41	12.7	6.1	0.1	—	—	—
18	本発明例	—	—	—	—	—	10	19.1	11	41	12.7	6.1	0.1	—	—	—
19	比較例	0	—	—	—	—	—	19	11	41	15.5	7.5	6	5	—	—
20		0	—	—	—	—	—	19	11	41	15.5	7.5	6	10	—	—
21		0	—	—	—	—	—	19	11	41	15.5	7.5	6	—	15	—
22		0	—	—	—	—	—	19	11	41	15.5	7.5	6	—	—	2.5
23		0	—	—	—	—	—	19	11	41	15.5	7.5	6	—	—	5
24	本発明例	—	10	—	—	—	—	18.1	11	41	12.7	6.1	0.1	5	—	—
25		—	10	—	—	—	—	19.1	11	41	12.7	6.1	0.1	—	—	2.5

【0015】次いで、それぞれのバッチの坏土を公知の押出成形法により隔壁厚430 μ m、1平方センチ当たりのセル数16個を有する直径267mm、長さ304mmの円筒形ハニカム構造体を成形した。このとき成形が問題なく行えたバッチを(◎)、セル欠陥は発生したがその発生率が5%未満であったバッチを(○)、セル欠陥が連続的に発生しハニカム構造体の成形が困難であったバッチを(×)として成形性を評価した結果を表4に示す。次いでそれぞれのバッチによるハニカム構造体

は、乾燥後図4に示す焼成条件で焼成し、材料特性として気孔率、及び40～800℃間の熱膨張係数の評価、焼成体の特性としてクラックの発生、ハニカム構造体中心部の溶損発生の観察を実施した。気孔率の測定は水銀ポロシメーターを使用して行った。これらの結果を表4に示す。

【0016】

【表4】

試験 NO	成形性	材料特性		焼成条件 ^a		焼成条件 ^b		焼成条件 ^c	
		気孔率 (%)	CTE ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	クワック発生 状況	潰損発生 状況	クワック発生 状況	潰損発生 状況	クワック発生 状況	潰損発生 状況
1 比較例	◎	35.6	4.6	良好	良好	良好	良好	良好	良好
2	◎	40.6	5.2	良好	良好	良好	良好	良好	良好
3	◎	45.4	5.5	良好	良好	良好	良好	良好	良好
4 本発明例	◎	52.6	5.8	良好	良好	良好	良好	良好	良好
5	◎	57.6	6.5	良好	良好	良好	良好	良好	良好
6	◎	62.1	6.3	良好	良好	良好	良好	良好	良好
7	○	67.6	6.6	良好	良好	良好	良好	良好	良好
8 比較例	×			(ハニカム構造体成形困難のため評価実施せず)					
9	◎	41.2	4.8	良好	良好	良好	良好	良好	良好
10	◎	46.5	5.2	良好	良好	良好	良好	良好	良好
11	◎	54.3	5.3	良好	良好	良好	良好	良好	良好
12 本発明例	◎	56.8	6.2	良好	良好	良好	良好	良好	良好
13	◎	68.5	8.2	良好	良好	良好	良好	良好	良好
14	◎	49	5.3	良好	良好	良好	良好	良好	良好
15	◎	58.8	6.4	良好	良好	良好	良好	良好	良好
16	◎	48.6	5.2	良好	良好	良好	良好	良好	良好
17 比較例	×			(ハニカム構造体成形困難のため評価実施せず)					
18 本発明例	◎	46.6	11.3	良好	良好	良好	良好	良好	良好
19	◎	38.2	4.8	クワック発生	良好	良好	良好	良好	良好
20	◎	43.2	5.2	クワック発生	良好	クワック発生	良好	クワック発生	良好
21 比較例	◎	44.2	6.8	クワック発生	潰損発生	クワック発生	潰損発生	クワック発生	潰損発生
22	◎	39.6	5.1	クワック発生	良好	良好	良好	良好	良好
23	◎	45.2	5.3	クワック発生	良好	クワック発生	良好	クワック発生	良好
24 本発明例	◎	49.3	6.2	クワック発生	良好	良好	良好	良好	良好
25	◎	51.2	6.5	クワック発生	良好	良好	良好	良好	良好

【0017】試験No. 1は比較例で、触媒担体を使用されるコーゼライトセラミックスであるため気孔率は35.6%である。試験No. 2～7は、本発明の実施例で、試験No. 1に対してコーゼライト組成の中空セラミックス微小球Aを5～48質量%添加していることから、焼成体の組成はコーゼライト組成 SiO_2 : 42～56質量%、 Al_2O_3 : 30～45質量%、 MgO : 12～16質量%となる。また、いずれも成形性は良好の(◎)～(○)で、中空セラミックス微小球の添加量を増やすことにより、気孔率が大きくなっている。このため試験No. 2～7の焼成体では、40%以上の高気孔率、 $5\sim7\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の低熱膨張係数が得られるにも係わらず、可燃性物質の造孔剤を添加していないことから、焼成条件a～cのいずれの条件でも焼成によるクラックや溶損もなく、品質の安定したものが得られている。一方、試験No. 8は、本発明の比較例

で、試験No. 1に対してコーゼライト組成の中空セラミックス微小球Aを55質量%添加していることから、成形性評価は(×)であり、ハニカム構造体の成形が困難であった。このため焼成が行えず、材料特性、焼成体特性の評価は実施できなかった。

【0018】試験No. 9～13は、本発明の実施例で、 SiO_2 、 Al_2O_3 を主成分とする中空セラミックス微小球Bを使用したものである。その他のコーゼライト化原料の添加量を調整し、コーゼライト組成の SiO_2 : 42～56質量%、 Al_2O_3 : 30～45質量%、 MgO : 12～16質量%が得られるように調整した。また試験No. 2～8と同様に、いずれも成形性は良好の(◎)で、中空セラミックス微小球の添加量を増やすことにより、気孔率が大きくなっている。このため試験No. 9～13の焼成体では、40%以上の高気孔率、 $4\sim9\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の低熱膨張係数が得られる

にも係わらず、可燃性物質の造孔剤を添加していないことから、焼成条件a～cのいずれの条件でも焼成によるクラックや溶損もなく、品質の安定したものが得られている。試験No. 14～16は、本発明の実施例で、試験No. 9～13と同様SiO₂、Al₂O₃を主成分とする中空セラミックス微小球C及びDを使用したもので、いずれも成形性は良好の(◎)で、中空セラミックスで平均粒径が異なる微小球の添加量を増やすことにより、気孔率が大きくなっている。このため試験No. 14～16の焼成体では、40%以上の高気孔率、5～7×10⁻⁷/°Cの低熱膨張係数が得られるにも係わらず、可燃性物質の造孔剤を添加していないことから、焼成条件a～cのいずれの条件でも焼成によるクラックもなく、品質の安定したものが得られている。

【0019】試験No. 17は、本発明の比較例で、主成分はSiO₂、Al₂O₃の中空セラミックス微小球を使用しているが、平均粒径が321μmの粒径の大きい中空セラミック微小球Eを使用していることから、押出成形時に金型スリットに微小球が詰まってしまう、セル欠陥のないハニカム構造体を得ることが困難で、評価は実施できなかった。一方、試験No. 18では、試験No. 9～16と同様SiO₂、Al₂O₃を主成分とする中空セラミックス微小球Fを使用しており、成形性は良好の(◎)であった。中空セラミック微小球Fは、微小球A～Eに比べてCaO量が高く1.3質量%含有していることから、得られたコーゼライト焼成体のCaO濃度も高くなったため、熱膨張係数が11.3×10⁻⁷/°Cとやや高めとはなっているが、可燃性物質の造孔剤を添加していないことから、焼成条件a～cのいずれの条件でも焼成によるクラックや溶損もなく、品質の安定したものが得られている。試験No. 19～23は比較例で、可燃性物質の造孔剤を使用した例である。これらは、いずれも成形性は良好であった。試験No. 19、20の小麦粉を造孔剤として使用した場合、試験No. 20では、小麦粉を10質量%加えたことから、焼成条件a、b、cのいずれの条件でも焼成体にクラックが発生した。一方、試験No. 19では小麦粉の添加量が5質量%になっていることから、焼成条件aではクラック発生しているものの、焼成条件b、cではクラックは発生しなくなっているが、気孔率が38.2%でディーゼルバティキュレートフィルタとして使用するには、気孔率が不足している。また試験No. 21のグラファイトを使用した場合、焼成条件a、b、cのいずれの条件でも焼成体にクラックが発生すると共に、溶損不良が発生した。試験No. 22、23の有機発泡剤を造孔剤として使用した場合、試験No. 23では、有機発泡剤を5質量%加えたことから、焼成条件a、b、cのい

れの条件でも焼成体にクラックが発生した。一方、試験No. 22では有機発泡剤の添加量が2.5質量%になっていることから、焼成条件aではクラック発生しているものの、焼成条件b、cではクラックは発生しなくなっているが、気孔率が39.6%でディーゼルバティキュレートフィルタとして使用するには、気孔率が不足している。試験No. 24、25は本発明の実施例で、中空セラミックス微小球と、可燃性物質の造孔剤を組合せ使用した例である。試験No. 24では、SiO₂、Al₂O₃を主成分とする中空セラミックス微小球B、その他のコーゼライト化原料及び小麦粉5質量%を使用している。小麦粉を単独で使った試験No. 19に比べて、中空セラミックス微小球を使用していることから、49.3%の高気孔率が得られ、ディーゼルバティキュレートフィルタとして使用しうる特性が得られるようになった。また試験No. 25では、SiO₂、Al₂O₃を主成分とする中空セラミックス微小球B、その他のコーゼライト化原料及び有機発泡剤2.5質量%を使用している。有機発泡剤を単独で使った試験No. 22に比べて、中空セラミックス微小球を使用していることから、51.2%の高気孔率が得られ、ディーゼルバティキュレートフィルタとして使用しうる特性が得られるようになった。以上試験No. 24、25で示したように、焼成過程でのクラック発生に影響を与えない範囲での可燃性物質造孔剤と中空セラミックス微小球の併用も可能である。

【0020】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、気孔率の大きい多孔質コーゼライトハニカム構造体を得る際に、原料粉末に中空セラミックス微小球を使用していることから、昇温過程での可燃性物質造孔剤によるクラックや溶損発生もなく、ディーゼルバティキュレートフィルタとして好適な多孔質セラミックハニカム構造体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)及び(b)はそれぞれハニカム構造体を使用したフィルターの一例を示す正面図及び側面図である。

【図2】本発明に係わる中空セラミックス微小球の顕微鏡写真である。

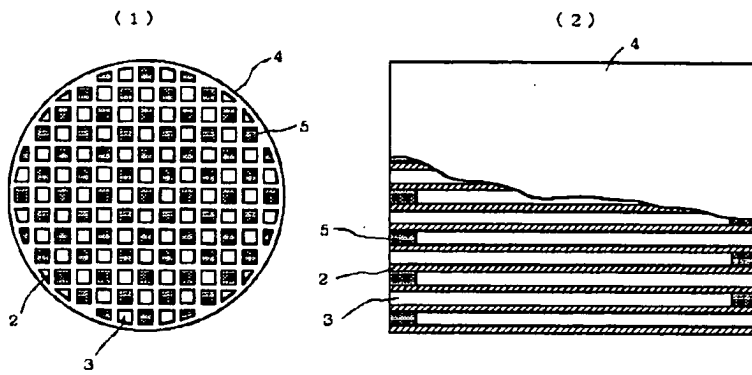
【図3】本発明に係わる中空セラミックス微小球の断面顕微鏡写真である。

【図4】は実施例で使用した焼成条件を示す図である。

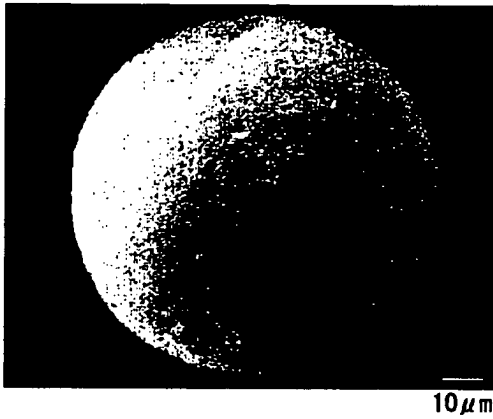
【符号の説明】

1 セラミックハニカム構造体、 2 隔壁、 3 貫通孔、 4 セラミックハニカムフィルタ、 5 封じ材

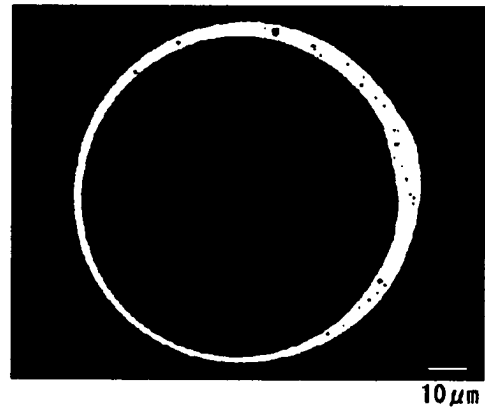
【図1】



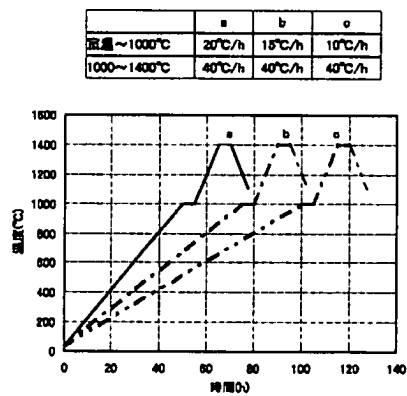
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3G090 AA02
4D019 AA01 BA05 B806 BD01 CA01
CB06
4G019 LB01 LC11